

**UV-härtende Glasdruckfarbe und UV-härtender Glasdrucklack
sowie Verfahren zum Bedrucken von Glassubstraten**

Die Erfindung betrifft eine UV-härtende Glasdruckfarbe und
5 einen UV-härtenden Glasdrucklack gemäß dem Oberbegriff von
Anspruch 1, die Verwendung der UV-härtenden Glasdruckfarbe
und des UV-härtenden Glasdrucklacks zum Bedrucken von Glas-
substraten gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 12 sowie ein
Verfahren zum Bedrucken von Glassubstraten mit einer solchen
10 Druckfarbe gemäß den Oberbegriffen der Ansprüche 14 und 15.

In jüngerer Zeit werden vermehrt UV-härtende organische Glas-
druckfarben, die nach der Härtung mit Wärme nachbehandelt
werden müssen, anstelle der früher verwendeten keramischen
15 (anorganischen) Farben für das Bedrucken von Glas eingesetzt.
Dies eröffnet die Möglichkeit, ohne Schwermetalle auszu-
kommen, über eine größere Farbpalette (Standard- und Misch-
töne) zu verfügen, eine größere Brillanz und einen erhöhten
Glanzgrad zu erzielen. Ein weiterer Vorteil ist die Möglich-
20 keit, den Farbton direkt nach der UV-Härtung zu beurteilen.
Im Gegensatz dazu ist bei den anorganischen Farben die Beur-
teilung erst nach dem Einbrennen möglich. Weiter bieten sie
Verfahrensvorteile, wie einen schnelleren Temperierungsprozeß
(z.B. ca. 20 min gegenüber 90 min Temperierung) und eine
25 verringerte Temperierungstemperatur (z.B. 160°C gegenüber
500-700°C), was die Verfahrenskosten gegenüber Verfahren mit
anorganischen Glasdruckfarben verringert. Die organischen
Glasdruckfarben selbst sind allerdings teurer als herkömm-
liche anorganische Farben zum Bedrucken von Glas.

30 Die milderen Verfahrensbedingungen beim Druckverfahren mit
organischen Glasdruckfarben sorgen dafür, daß die Innendruck-
beständigkeit von Flaschen nicht beeinträchtigt wird. Für das
Bedrucken von Glas, das mit hohen Temperaturen nachbehandelt
35 werden muß, wie verformtes Glas für Automobile oder Glas mit

Hochglanz-Golddruckung, sind die organischen Glasdruckfarben allerdings nicht geeignet.

Bei den derzeitig verfügbaren organischen Druckfarben für Glas können die Deckkraft, die mechanische Beständigkeit und die Wasserbeständigkeit Probleme bereiten. Die organischen Druckfarben für Glas werden nach einer Glas-Vorbehandlung, z.B. durch Beflammung, in einem Zweikomponenten-Druckverfahren, d.h. mit einem in die Druckfarbe einzumischenden Haftvermittler, verdruckt und anschließend bei Temperaturen beispielsweise von 140 - 200°C über einen bestimmten Zeitraum nachgetempert.

Es wäre wünschenswert, dieses Druckverfahren zu vereinfachen und damit Kosten einzusparen. Eine Möglichkeit der Vereinfachung wäre die Beseitigung des Erfordernisses, zweikomponentig zu drucken, d.h. einen Haftvermittler zu verwenden. Eine weitere bestünde darin, ein Nachtempern überflüssig zu machen.

Die WO 99/06336 offenbart ein Verfahren zum Bedrucken von Glas, in dem eine Glasfarbe, die ein Bisphenol A-Epoxidharz umfaßt, auf ein Glassubstrat gedruckt und dann mittels Strahlung gehärtet wird, wobei gegebenenfalls ein Haftvermittler verwendet wird.

Die Erfinderin hat jedoch gefunden, daß eine solche Glasdruckfarbe und ein solches Verfahren ohne weitere Maßnahmen keine ausreichende Haftung der Glasfarbe an dem Glassubstrat und keine ausreichende Kratzfestigkeit und Wasserbeständigkeit liefert. Demgemäß werden auch in allen Beispielen der WO 99/06336 sowohl ein Haftvermittler verwendet als auch ein Nachtempern bei einer Temperatur von 150°C bis 200°C vorgenommen. Die US 5 656 336 A offenbart ein ähnliches Verfahren, das auch an denselben Mängeln leidet.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine Glasdruckfarbe und einen Glasdrucklack anzugeben, die eine ausreichende Haftfestigkeit und Kratzfestigkeit ohne Nachtempern gewährleisten. Ferner sollen eine Verwendung der Glasdruckfarbe und des Glasdrucklacks beim Bedrucken von Glassubstraten und ein dazugehöriges Druckverfahren angegeben werden.

Diese Aufgaben sind durch eine Glasdruckfarbe und einen Glasdrucklack gemäß Anspruch 1, durch eine Verwendung der Glasdruckfarbe und des Glasdrucklacks gemäß Anspruch 12 und durch ein Druckverfahren gemäß den Ansprüchen 14 und 15 gelöst

Ein wichtiger Vorteil der Erfindung ist neben den mechanischen Eigenschaften der gehärteten Farbschicht bzw. Lackschicht, dass eine Verfahrensvereinfachung dadurch erhalten wird, dass sowohl bei Einkomponenten-Systemen als auch bei Zweikomponenten-Systemen die gewünschten mechanischen Eigenschaften ohne Nachtempern erreicht werden. Außerdem wird in vielen Fällen eine gute Beständigkeit gegen Feuchtigkeit und Wasser erhalten.

Unter Glasdruckfarbe und Glasdrucklack werden eine Druckfarbe bzw. ein Drucklack verstanden, die sich zum Bedrucken von Glas und glasartigen Oberflächen, wie Keramik und Fliesen, eignen.

Die erfindungsgemäße Glasdruckfarbe und der erfindungsgemäße Glasdrucklack enthalten als einen Harzbestandteil ein Epoxidharz auf der Basis von Bisphenol A, das vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich von 800 bis 1500 (Gewichtsmittel) aufweist. Derartige Epoxidharze sind im Handel erhältlich. Besonders bevorzugte Beispiele sind Rütapox-Harz 0194 von Bakelite AG; ARALDITE® GT 7072 von

Vantico AG, K-401.1.32, CH-4002 Basel und Epikote 1055 von Brenntag.

Das erfindungsgemäß verwendete Epoxidharz wird in einem Monomer gelöst, welches UV-härtend ist, z.B. auf Grund von zur Polymerisation geeigneten Acrylatgruppen. Bevorzugt handelt es sich bei diesem Monomer um Mono-, Di- oder höhere Polyacrylate oder -methacrylate, wie beispielsweise Isobornylacrylat, 2-Phenylethylacrylat, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethylacrylat (EOEOEA), 1,6-Hexandioldiacrylat (HDDA), Dipropylenglycoldiacrylat (DPGDA), Neopentylglycoldiacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat (DPHA), propoxyliertes Glycerintriacrylat (GPTA), Tripropylenglycoldiacrylat, (TPGDA), Dipentaerythritpentaacrylat (DiPEPA), Pentaerythrittriacrylat (PETIA), ethoxyliertes Trimethylpropantriacrylat (TMPEOTA), Dipentaerythritacrylat (DPHA), Tricyclodecandimethanoldiacrylat (TCDDMDA), Hydroxypropylmethacrylat (HPMA). Ganz besonders bevorzugt ist 1,6-Hexandioldiacrylat.

Bevorzugt beträgt die Konzentration des Epoxidharzes in dem Monomer 10 bis 90 Gew.%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.%, ganz besonders bevorzugt 50 Gew.%, bezogen auf die Mischung.

Die Konzentration des Epoxids in der erfindungsgemäßen Glasdruckfarbe und dem erfindungsgemäßen Glasdrucklack liegt im allgemeinen bei 1 bis 90 Gew.% Trockengewicht, bezogen auf die Gesamtmasse der Glasdruckfarbe oder des Glasdrucklacks, bevorzugt liegt sie bei 5 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt liegt sie bei 11 bis 14 Gew.% Trockengewicht.

Weiter enthalten die erfindungsgemäße Glasdruckfarbe und der erfindungsgemäße Glasdrucklack mindestens ein weiteres Harz, das freie funktionelle Amino-, Hydroxy-, Epoxid-, Säure-, Säureanhydrid- und/oder Acrylatgruppen aufweist. Als besonders geeignet haben sich Melaminacrylatharze (z.B. das Sili-

ciumdioxid-verstärkte NANOCRYL XP 21/0793 von Hanse Chemie (hanse chemie GmbH, Charlottenburgerstrasse 9, D-21502 Geesthacht, Deutschland)) oder das multifunktionelle Melaminacrylat ACTILANE 890 von Akzo Nobel Resins (Akzo Nobel Resins bv, Verkaufsbüro Deutschland, Industriestrasse 8, P.O. Box 100265, D-46422 Emmerich); Viaktin VTE 5967 von Surface Specialities UCB, Anderlechtstr. 33, B-1620 Drogenbos, und ein säuremodifiziertes Polyesteracrylat (z.B. GENOMER* 7154 der Firma Rahn, Dörflistrasse 120, Zürich, Schweiz; Ebecryl 770 von Surface Specialities UCB) erwiesen. Weitere geeignete Harze zur Kombination sind gewisse Polyesterharze (z.B. Roskydal UA XP 2416 von Bayer, Ebecryl 524 von Surface Specialities UCB) und Epoxyacrylate (z.B. Inchemrez UV 93IB50 von In Chem Corp, P.O.Box 69, CH 1170 Aubonne).

Die Menge dieses weiteren Harzes in der Glasdruckfarbe oder dem Glasdrucklack kann in großem Maß variieren. Im allgemeinen liegt die Menge bei 5 bis 90 Gew.% Trockengewicht, bezogen auf die Gesamtmasse der Glasdruckfarbe oder des Glasdrucklacks, bevorzugt bei 5 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt bei 10 bis 30 Gew.%. Dieses weitere Harz dient dazu, die Glasdruckfarbe oder den Glasdrucklack geschmeidiger und weniger spröde zu machen und dessen Haftung und Kratfestigkeit zu erhöhen.

Die erfindungsgemäße Glasdruckfarbe und der erfindungsgemäße Glasdrucklack können darüber hinaus gegebenenfalls noch zusätzliche Harze zur weiteren Verbesserung ihrer bzw. seiner Eigenschaften enthalten. Diese Harze können aus einer großen Vielfalt von Harzen ausgewählt sein, beispielsweise Methylmethacrylat-Colpolymeren (z.B. Paraloid B-48N, Paraloid B60, Paraloid B-82 von Rohm & Haas Deutschland GmbH, In der Kron 4, D-60439 Frankfurt; Neocryl B-810 von Neoresins, Lurgiallee, D-60439 Frankfurt /Main); Ethylmethacrylat (z.B. Paraloid B 72 von Rohm & Haas); Butylmethacrylat-Copolymeren

(z.B. Degalan LP 65/12, Degalan LP 68/04 von Röhm GmbH & Co. KG, Kirschenallee, D-64293 Darmstadt); flüssigen Epoxidharzen (z.B. Polypox E 064 von UPPC GmbH, Rütapox-Harz 0164 von Bakelite AG, Araldite GY 250 von Vantico); ungesättigten
5 Polyesterharzen (z.B. Haftharz LTH von Degussa Chemiepark Marl, Paul-Baumann-Str. 1, D-45764 Marl); gesättigten Polyesterharzen (Dynapol L 912, Dynapol L 952 von Degussa)

Derartige zusätzliche Harze können beispielsweise in einer
10 Menge von 1 bis 50 Gew.% Trockengewicht, bezogen auf die Gesamtmasse der Glasdruckfarbe oder des Glasdrucklacks, bevorzugt von 3 bis 10 Gew.% vorliegen.

Die erfindungsgemäße Glasfarbe und der erfindungsgemäße
15 Glasdrucklack enthalten mindestens einen Photoinitiator, gewöhnlich zwei und möglicherweise drei oder mehr Photoinitiatoren, um die Oberflächen- und Tiefenhärtung (Vernetzung) der Glasfarbe im UV-Licht einzuleiten. Sie können aus den üblichen in UV-härtenden Druckfarben und
20 -lacken usw. verwendeten Photoinitiatoren ausgewählt werden, beispielsweise, ohne darauf beschränkt zu sein, 1-Hydroxy-cyclohexylacetophenon (Irgacure[®] 184 von Ciba SPEZIALTÄTEN-CHEMIE AG; Klybeckstraße 141, Postfach, CH-4002 Basel), 2-Methyl-1-[4-(methylthiophenyl)-2-morpholinopropan]-1-on
25 (Irgacure[®] 907 von Ciba), 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butan-1-on (Irgacure[®] 369 von Ciba), Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid (Irgacure[®] 819 von Ciba), 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon (Darocur[®] 1173 von Ciba), Isopropylthioxanthon (ITX von Lambson), 2-
30 Chlorthioxanthon (CTX von Lambson), Benzophenon, 2,4,6-Trimethylbenzoldiphenylphosphinoxid (TPO von BASF), Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat (TPO-L von BASF) und Methylbenzoylformiat (MBF von Lambson). Die Gesamtmenge an Photoinitiatoren beträgt im allgemeinen 1 bis 12 Gew.%,
35 bevorzugt 3 bis 7 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse der

Glasdruckfarbe oder des Glasdrucklacks.

Zusätzlich können auch Co-Initiatoren wie Amine (z.B. MDEA von BASF, BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Strsaße 38, D-
5 67056 Ludwigshafen) oder aminmodifizierte Acrylate (z.B. Ebecryl P 115, Ebecryl 7100 von Surface Specialitites UCB; Actilane 705, Actilane 715, Actilane 755 von Akzo Nobel Resins bv., Verkaufsbüro Deutschland, Industriestraße 8, D-46446 Emmerich; Laromer PO 94 F, Laromer LR 8869 von BASF;
10 Craynor 503, Craynor 550 von Cray Valley, Immeuble le Diamant B, F-92970 Paris la Défense; Photomer 4775F von Cognis) in Mengen von 1 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse der Glasdruckfarbe oder des Glasdrucklacks, enthalten sein.

15 Bei den Pigmenten, die in der erfindungsgemäßen Glasdruckfarbe enthalten sind, kann es sich um beliebige Pigmente handeln, z.B. um Titandioxid, Zinksulfid, Pigmentruß, Azo-diarylgelb, Isoindolgelb, Diarylidorange, Chinacridonmagenta, Diketopyrrolorot, Kupferphthalocyaninblau, Kupferphthalocyaningrün, Dioxazinviolett und Diketometalloxid. Eine
20 ziemlich umfassende Auflistung weiterer einsetzbarer Pigmente ist im Colour Index International, Fourth Edition Online, 2001, veröffentlicht von der Society of Dyers and Colourists in Verbindung mit der American Association of Textile
25 Chemists and Colorists, zu finden. Es können auch Effektpigmente, wie Metalloxid-beschichtete Glimmer und Metallpigmente, eingesetzt werden.

Die Menge an Buntpigment beträgt gewöhnlich 2 bis 50 Gew.%,
30 bevorzugt 10 bis 35 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse der Glasdruckfarbe, abhängig von der Art des Pigments und der gewünschten Deckkraft. Weißpigment wird gewöhnlich in einer Menge von 20 bis 50 Gew.%, bevorzugt 30 bis 40 Gew.%, eingesetzt.

Der Glasdrucklack enthält im allgemeinen kein Pigment.

Im allgemeinen wird der Glasdruckfarbe oder dem Glasdrucklack zusätzlich zu dem UV-härtenden Monomer, in dem das Epoxidharz
5 auf der Basis von Bisphenol A gelöst ist, weiterer Reaktivverdünner zugesetzt. Bei diesen Reaktivverdünnern, die ebenfalls UV-härtend sind, kann es sich um die oben im Zusammenhang mit der Polyesterlösung erörterten UV-härtenden Monomere handeln. Ferner können auch noch weitere Verbindungen mit einer einzigen ethylenisch ungesättigten Bindung
10 verwendet werden, wie beispielsweise N-Vinylpyrrolidon (NVP) und Vinylcaprolactam. Die eingesetzten Mengen an zusätzlichem Reaktivverdünner betragen im allgemeinen 0 bis 60 Gew.%, bevorzugt 3 bis 20 Gew.%, insbesondere 4 bis 8 Gew.%, z.B. 6
15 bis 7 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse der Glasdruckfarbe oder des Glasdrucklacks.

Die erfindungsgemäße Glasdruckfarbe und der erfindungsgemäße Glasdrucklack können einen oder mehrere Füllstoffe umfassen.
20 Die Beschaffenheit der Füllstoffe ist nicht besonders kritisch. Sie können aus üblichen in Druckfarben verwendeten Füllstoffen ausgewählt sein, wie beispielsweise, ohne darauf beschränkt zu sein, China Clay, Bariumsulfat (in gefällter Form als blanc fixe), Calciumcarbonat, Zinksulfid, Kieselerde, Talkum, Aluminiumsilicat, Aluminiumhydrat und/oder
25 Kieselsäure. Die Menge an eingesetztem Füllstoff liegt im allgemeinen im Bereich von 0 bis 50 Gew.%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.%, z.B. 20 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse der Glasdruckfarbe oder des Glasdrucklacks.

30

Auch ein Verdicker kann in der erfindungsgemäßen Glasdruckfarbe oder dem erfindungsgemäßen Glasdrucklack enthalten
enthalten sein und ebenfalls aus üblichen für diesen Zweck in Farben/Lacken verwendeten Materialien ausgewählt sein. Dazu
35 zählen ohne Beschränkung darauf z.B. pyrogene Kieselsäure,

Schichtsilicate und Rizinusölderivate. Die eingesetzte Menge an Verdicker liegt gewöhnlich im Bereich von 0 bis 10 Gew.%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.% und insbesondere 1,5 bis 3 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse der Glasdruckfarbe, in Abhängigkeit von der Art des Pigments, oder des Glasdrucklacks.

Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäße Glasdruckfarbe und der erfindungsgemäße Glasdrucklack auch einen Entschäumer und/oder ein Verlaufmittel, im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 2,5 Gew.%, bevorzugt 0,5 bis 1,5 und insbesondere 1 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse der Glasdruckfarbe oder des Glasdrucklacks. Entschäumer können z.B. aus modifizierten Acrylaten oder modifizierten Acrylatcopolymeren, aber auch, und das bevorzugt, aus silikonhaltigen Verbindungen ausgewählt sein. Verlaufmittel umfassen beispielsweise modifizierte Polyacrylate und Polysiloxane.

Als Stabilisatoren werden bevorzugt Genorad 16 von der Fa. Rahn und Fluorstab UV2 von der Fa. Kromachem, Park Industrial Centre, Tolpits Lane, Watford, Hertfordshire WD1 8SP, UK, verwendet.

Der Glasdruckfarbe und dem Glasdrucklack kann vor dem Verdrucken ein Haftvermittler in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse der Glasdruckfarbe oder des Glasdrucklacks, zugesetzt werden. Dabei kann es sich um Isocyanat-Haftvermittler handeln, z.B. um aliphatische Polyisocyanate, wie Hexamethylendiisocyanat (HDI), Trimethylhexandiisocyanat (TMHDI), cycloaliphatische Polyisocyanate wie Isophorondiisocyanat (IPDI), hydriertes Xylylendiisocyanat (HXDI) oder Diisocyanatodicyclohexylmethan (HMDI), sowie aromatische Polyisocyanate, wie Toluylendiisocyanat (TDI), Xylylendiisocyanat (XDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI) oder Diisocyanatodiphenylmethan (MDI). Kommerziell erhältliche Produkte sind z.B. Desmodur

E41 oder Desmodur N 75 (Bayer). Auch Polyimide, wie Polyethylenimide, Polycarbodiimide, können eingesetzt werden. Die bevorzugten Haftvermittler sind jedoch Silan-Haftvermittler, wie Alkylsilane, Vinylsilane, Methacryloxysilane, Epoxy-
5 silane, Aminosilane, Harnstoffsilane, Chlorsilane und Isocyanatosilane. Ganz besonders bevorzugt sind Aminosilane, wie *gamma*-Aminopropyltriethoxysilan, *gamma*-Aminopropyltrimethoxysilan, *n*-*beta*-(Aminoethyl)-*gamma*-aminopropyltrimethoxysilan, *Bis*(*gamma*-Trimethoxysilylpropyl)amin, *N*-
10 Phenyl-*gamma*-Aminopropyltrimethoxysilan und *N*-*beta*-(Aminoethyl)-*gamma*-aminopropylmethyldimethoxysilan, und Isocyanatosilane, wie *gamma*-Isocyanatopropyltriethoxysilan.

Die Gegenstände, die gemäß der Erfindung bedruckt werden
15 können, schließen Glas, Keramik, Fliesen und ähnliche zumindest an der Oberfläche glasartige Gegenstände ein. Demgemäß betrifft die Erfindung auch die Verwendung einer Glasdruckfarbe oder eines Glasdrucklacks zum Bedrucken von Glas-, Keramik-, Fliesen- und ähnlichen zumindest an ihrer
20 Oberfläche glasartigen Substraten.

Derartige Gegenstände können in jeder Form oder Gestalt vorliegen, wie einem Behälter, einer Platte, einer Fliese, einer Figur usw. In einer bevorzugten Ausführungsform der
25 Erfindung ist der Gegenstand ein Verpackungs- (Getränkeflaschen, Kosmetikbehälter) oder ein Wirtschaftsglas.

Der Ausdruck "Glas", wie er gemäß der Erfindung verwendet wird, soll Glas, Keramik, Fliese und ähnlich glasartige
30 Materialien bedeuten.

Vor dem Bedrucken wird das Glas gewöhnlich einer Vorbehandlung unterzogen. Dabei kann es sich um eine Flammenbehandlung handeln.

Eine besonders wirkungsvolle Vorbehandlung ist das sogenannte UVitro-Verfahren der Firma Isimat, Ringelbacherstrasse 38-40, D-73479 Ellwangen. Dieses Verfahren ist in der DE 100 19 926 A1 und in der US 6,513,435 B2 ausführlich erläutert. Es
5 umfaßt in einem ersten Schritt die Behandlung einer Glasoberfläche mit einer oxidierenden Flamme (d.h. mit Sauerstoffüberschuß) gewöhnlich über 3 bis 4 Sekunden und in einem zweiten Schritt die Behandlung mit einer silicatisierenden Flamme (d.h. einer Flamme, der eine Siliciumverbindung, z.B.
10 Tetramethoxysilan, zugeführt wird), gewöhnlich ebenfalls über 3 bis 4 Sekunden.

Anschließend wird das Glas bedruckt. Bei dem Druckverfahren kann es sich beispielsweise um ein Siebdruck-, Tampondruck-,
15 Offsetdruck-, Flexo- oder Tiefdruckverfahren handeln. Bevorzugt ist ein Siebdruckverfahren.

Die Härtung der Glasdruckfarbe oder des Glasdrucklacks wird mit UV-Licht in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 400 nm
20 über eine Zeitspanne vorgenommen, die ausreichend ist, um eine vollständige Härtung zu erzielen. Alternativ kann die Glasdruckfarbe oder der Glasdrucklack auch ohne Photoinitiatoren mit Elektronenstrahlen gehärtet werden.

25 Es kann die ganze Farbtonpalette verdruckt werden. Wenn mit Siebdruck gedruckt wird, wird vorzugsweise ein Siebdruckgewebe 100-40 bis 180-27, bevorzugt 140-34 verwendet, was eine Farbschichtdicke von 5-10 μm zum Ergebnis hat. Die Härtung erfolgt je nach Druckaufgabe und Druckmaschine mit
30 marktüblichen Quecksilber-Mitteldrucklampen bzw. Galliumdotierten Lampen mit 80-400 W/cm, bevorzugt 120 bis 200 W/cm, die im wesentlichen fokussiert sind. Die Belichtungszeit ist mit der Druckgeschwindigkeit gekoppelt, da die Druck- und die Belichtungsvorrichtung gekoppelt sind. Bei Flaschen ist eine
35 übliche Druckgeschwindigkeit 40-120 Drucke/min.

Nach der UV-Härtung kann gegebenenfalls ein Nachtemperungs-
schritt z.B. bei einer Temperatur von 130 bis 200°C, bevor-
zugt 130 bis 170°C und insbesondere 150°C über eine Zeit-
spanne von beispielsweise 20 bis 40 min, bevorzugt 30 min,
5 vorgenommen werden.

Die Glasdruckfarbe und der Glasdrucklack haben eine gute
Zwischenschichthftung und können mit Heißprägefolien geprägt
10 werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

15 BEISPIELE

Beispiel 1

Bei einer Glasflasche wurde eine UVitro-Vorbehandlung
20 vorgenommen (Flammbehandlungsanlage arcogas FTS 401: (Arcogas
GmbH, Rotweg 25, D-71297 Mannheim):

Brenner: MB3 100

1. Vorbeflammen 300 l/min. (Luft) - 11 l/min.
25 (Propan/Butan)

2. UVitro 200 l/min. (Luft) - 7,5l/min.
(Propan/Butan)

Dauer: jeweils 3 - 4 Sekunden

30 Danach werden die Flaschen auf 35° - 40°C abgekühlt.

Mittels Dispergierung auf 3-Walzen- bzw. Perlmühle wurde
vorher eine Glasdruckfarbe der folgenden Zusammensetzung
hergestellt:

<u>Komponente</u>	<u>Bezugsquelle</u>	<u>Menge</u> <u>(Gew.%)</u>
1,6-Heaxandioldiacrylat	LAROMER* HDDA	6
Stabilisator	FLORSTAB UV-2**	1
Polysiloxanentschäumer	Tego Airex 920***	0,5
	Tego Rad 2500****	0,5
Photoinitiator 1	DAROCUR 1173/1173C	1
Photoinitiator 2	Lucerin TPO	4,9
Co-initiator	EBECRYL 7100*****	4
Pigment	TiO ₂	27,5
50%ige Epoxidharzlösung in HDDA	ARALDITE 7072 50%ig in Laromer HDDA	25
Nanosiliciumdioxid in Melaminacrylat	NANOCRYL XP 21/0793	10
35%ige MMA-Colpolymerlösung in HDDA	PARALOID B60 35% in HDDA	19,6
		100

*: LAROMER ist eine Marke der Firma BASF

5 **: FLORSTAB UV-2 ist ein Stabilisator der Firma Kromachem

*** Tego Airex 920 ist ein Entschäumer der Firma Tego Chemie Service GmbH, Goldschmidtstraße 11. D-45127 Essen

10 **** Tego Rad 2500 ist ein Verlaufmittel der Firma Tego
 ***** Ebecryl 7100 ist ein Amino-modifiziertes Acrylat der Firma Surface Specialities UCB

15 Eine Mischung aus den in der vorstehenden Tabelle angegebenen Komponenten wurde mit 4 Gew.% Diaminosilan (z.B. N-beta-(Aminoethyl)-gamma-aminopropyltrimethoxysilan oder N-beta-(Aminoethyl)-gamma-aminopropylmethyldimethoxysilan) oder mit 10 Gew.% gamma-Isocyanatopropyltriethoxysilan gemischt und im

Siebdruckverfahren auf einer ISIMAT 1000 P-Druckmaschine mit einem Siebgewebe 120 - 34 bei 60 Drucken/min auf die behandelte Glasflasche gedruckt.

5 Die Verdruckbarkeit ist gut.

Die UV-Härtung fand in einem UV-Trockner bei ca. 600 mJ/cm² statt.

10 Ein Einbrennen der Farbe wurde nicht vorgenommen.

Es wurde eine sehr gute Haftfestigkeit und Kratzfestigkeit im unverletzten Farbfilm erzielt. Im Spülmaschinentest konnten in einer Winterhalter-Industriespülmaschine über 100, Spülvor-
15 gänge ohne Veränderung des Druckbildes vorgenommen werden.

Die bedruckten Flaschen konnten ohne Verletzung des Farbfilms in einer Abfülllinie mit Fruchtsaft befüllt werden.

20

25

30

35

Beispiel 2

Auf unbehandeltes Flachglas wird eine Glasfarbe mit der
 5 folgenden Zusammensetzung

<u>Komponente</u>	<u>Handelsname</u>	<u>Menge</u> <u>(Gew.%)</u>
1,6-Hexandioldiacrylat	LAROMER* HDDA	6,6
Polysiloxanentschäumer	Tego Airex 920***	0,5
	Tego Rad 2500****	0,5
Photoinitiator 1	DAROCUR 1173/1173C	1
Photoinitiator 2	Lucerin TPO	4,9
Co-Initiator	EBECRYL 7100*****	4
Pigment	TiO ₂	27,5
50%ige Epoxidharzlösung in HDDA	ARALDITE 7072 50%ig in LAROMER HDDA	25
Säuremodifiziertes Polyesteracrylat	GENOMER 7154	30
		100

(Fußnoten siehe Beispiel 1)

10 ohne Verwendung eines Haftvermittlers im Siebdruckverfahren
 mit einem Siebgewebe 140-34 gedruckt.

Die UV-Härtung wurde mit einer Quecksilbermitteldrucklampe
 bei 2x120 W/cm² bei etwa 5 m/min vorgenommen.

15

Es wurde ohne Einbrennen eine gute Gitterschnittfestigkeit
 (Haftung) erzielt. Die Kratzfestigkeit ist sowohl im unver-
 letzten als auch im verletzten Film sehr gut.

20 In einem weiteren Versuch wurde die Farbe anschließend 30 min
 bei 150°C eingebrannt.

Dann erreichte die Druckfarbe für Glas sofort nach dem Schwitzwassertest einen Wert für den Gitterschnitt nach EN ISO 2409 von GT 0.

5

Mit der Glasdruckfarbe des Beispiels 1 wurden also im Zweikomponentendruck ohne das Erfordernis eines Einbrennens gute Haftungs-, Kratzfestigkeits- und Wasserbeständigkeitseigenschaften der resultierende Farbfilms erzielt. Mit der Glasdruckfarbe 2 konnten im Einkomponentendruck ohne anschließendes Einbrennen ebenfalls gute Haftfestigkeits- und Kratzfestigkeitseigenschaften und mit anschließendem Einbrennen zusätzlich gute Wasserbeständigkeitseigenschaften des resultierenden Farbfilms verwirklicht werden. Dies bedeutet eine Vereinfachung des Druckverfahrens im Vergleich zu den Druckverfahren des Standes der Technik.

10

15

Patentansprüche

1. Glasdruckfarbe oder Glasdrucklack, umfassend mindestens
zwei Harze, die zusammen eine photohärtbare Mischung
5 ergeben, und mindestens einen Photoinitiator, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei einem der Harze um ein Epoxidharz
auf der Basis von Bisphenol A, verdünnt in einem UV-härtenden
Monomer, handelt und bei dem mindestens einen anderen Harz um
ein Harz handelt, das freie funktionelle Amino-, Hydroxy-,
10 Epoxid-, Säure-, Säureanhydrid- und/oder Acrylatgruppen
aufweist.
2. Glasdruckfarbe oder Glasdrucklack nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxidharz auf der Basis
15 von Bisphenol A ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts im
Bereich von 800 bis 1500 aufweist.
3. Glasdruckfarbe oder Glasdrucklack nach Anspruch 1 oder
2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem minde-
20 stens einen anderen Harz um ein Melaminacrylat, ein säuremo-
difiziertes Polyesteracrylat und/oder ein Epoxyacrylat
handelt.
4. Glasdruckfarbe oder Glasdrucklack nach einem der
25 Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das
Epoxidharz in einer Menge von 1 bis 90 Gew.%, bevorzugt 5 bis
20 Gew.% und insbesondere 11 bis 14 Gew.% Trockengewicht,
bezogen auf das Gewicht der Glasdruckfarbe oder des
Glasdrucklacks, verwendet wird.
- 30 5. Glasdruckfarbe oder Glasdrucklack nach einem der
Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das
mindestens eine andere Harz in einer Menge von 5 bis 90
Gew.%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.% und insbesondere 10 bis 30

Gew.% Trockengewicht, bezogen auf das Gewicht der Glasdruckfarbe oder des Glasdrucklacks, verwendet wird.

- 5 6. Glasdruckfarbe oder Glasdrucklack nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Photoinitiatoren in einer Gesamtmenge von 1 bis 12 Gew.%, insbesondere 3 bis 7 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Glasdruckfarbe oder des Glasdrucklacks, vorliegen.
- 10 7. Glasdruckfarbe oder Glasdrucklack nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß das UV-härtende Monomer Hexandioldiacrylat ist.
- 15 8. Glasdruckfarbe oder Glasdrucklack nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie bzw. er weiter einen von dem UV-härtenden Monomer verschiedenen UV-härtenden Reaktivverdünner enthält.
- 20 9. Glasdruckfarbe oder Glasdrucklack nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie bzw. er weiter einen Stabilisator enthält.
- 25 10. Glasdruckfarbe oder Glasdrucklack nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie bzw. er weiter einen Co-Initiator enthält.
- 30 11. Glasdruckfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Pigmente oder Farbstoffe in einer Menge von 0,5 bis 50 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Farbe, enthält.
- 35 12. Verwendung einer Glasdruckfarbe oder eines Glasdrucklacks nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zum Bedrucken eines Glas- oder zumindest an seiner Oberfläche glasartigen Substrats.

13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas- oder glasartige Substrat aus Glas, Keramik und Fliesen ausgewählt ist.

5

14. Verfahren zum Bedrucken eines Glas- oder zumindest an seiner Oberfläche glasartigen Substrats mit einer Glasdruckfarbe oder einem Glasdrucklack nach einem der Ansprüche 1 bis 11, umfassend die Schritte:

10

- a) Vorbehandeln des Glas- oder glasartigen Substrats;
- b) Bedrucken des Glas- oder glasartigen Substrats mit einer Glasdruckfarbe oder einem Glasdrucklack nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei vor dem
- 15 Verdrucken ein Haftvermittler in die Glasdruckfarbe oder den Glasdrucklack eingemischt wird, und
- c) Härten der Glasdruckfarbe oder des Glasdrucklacks mit UV-Strahlung;
- wobei kein anschließendes Tempern vorgenommen wird.

20

15. Verfahren zum Bedrucken eines Glas- oder zumindest an seiner Oberfläche glasartigen Substrats mit einer Glasdruckfarbe oder einem Glasdrucklack nach einem der Ansprüche 1 bis 11, umfassend die Schritte:

25

- (a) Bedrucken des Glas- oder glasartigen Substrats mit der Glasdruckfarbe bzw. dem Glasdrucklack ohne Verwendung eines Haftvermittlers;
- (c) Härten der Glasdruckfarbe bzw. des Glasdrucklacks mit UV-Strahlung; und gegebenenfalls
- 30 (d) Nachtempern des bedruckten Glas- oder glasartigen Substrats bei einer Temperatur von 130°C bis 170°C über 20 bis 40 Minuten.

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/011858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C17/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 23 43 589 A1 (FINCKH ET CO AG, CH; FINCKH ET CO AG) 7 March 1974 (1974-03-07) page 3, line 9 - line 11 page 6, line 5 - page 7, line 18	1-15
A	GB 1 159 404 A (AUSTRALIAN CONSOLIDATED INDUSTRIES LIMITED) 23 July 1969 (1969-07-23) page 1, left-hand column, line 11 - line 18 page 2, right-hand column, line 70 - line 80 page 3, line 62 - line 67	1-15
A	US 5 656 336 A (KAMEN ET AL) 12 August 1997 (1997-08-12) cited in the application abstract	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 March 2005

Date of mailing of the international search report

10/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Picard, S

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/011858

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2343589	A1	07-03-1974	CH 582741 A5 15-12-1976
			FR 2197955 A1 29-03-1974
			JP 49087406 A 21-08-1974
			IT 994683 B 20-10-1975
GB 1159404	A	23-07-1969	AU 411711 B2 29-03-1971
			AU 6203665 A 25-01-1968
			BE 684608 A 03-01-1967
			CH 463718 A 15-10-1968
			DE 1596723 A1 06-05-1970
			FR 1487801 A 07-07-1967
			NL 6610676 A 30-01-1967
			SE 332277 B 01-02-1971
US 5656336	A	12-08-1997	AU 735181 B2 05-07-2001
			AU 2067197 A 22-09-1997
			BR 9707959 A 27-07-1999
			CA 2248632 A1 12-09-1997
			CN 1218437 A 02-06-1999
			EP 0885130 A1 23-12-1998
			ID 18755 A 07-05-1998
			JP 2000507281 T 13-06-2000
			NO 984134 A 30-10-1998
			NZ 331810 A 28-07-2000
			NZ 503472 A 29-09-2000
			WO 9732732 A1 12-09-1997
			ZA 9701996 A 09-09-1997

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011858

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C03C17/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 23 43 589 A1 (FINCKH ET CO AG,CH; FINCKH ET CO AG) 7. März 1974 (1974-03-07) Seite 3, Zeile 9 - Zeile 11 Seite 6, Zeile 5 - Seite 7, Zeile 18 -----	1-15
A	GB 1 159 404 A (AUSTRALIAN CONSOLIDATED INDUSTRIES LIMITED) 23. Juli 1969 (1969-07-23) Seite 1, linke Spalte, Zeile 11 - Zeile 18 Seite 2, rechte Spalte, Zeile 70 - Zeile 80 Seite 3, Zeile 62 - Zeile 67 -----	1-15
A	US 5 656 336 A (KAMEN ET AL) 12. August 1997 (1997-08-12) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. März 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Picard, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011858

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2343589	A1	07-03-1974	CH 582741 A5 15-12-1976
			FR 2197955 A1 29-03-1974
			JP 49087406 A 21-08-1974
			IT 994683 B 20-10-1975
GB 1159404	A	23-07-1969	AU 411711 B2 29-03-1971
			AU 6203665 A 25-01-1968
			BE 684608 A 03-01-1967
			CH 463718 A 15-10-1968
			DE 1596723 A1 06-05-1970
			FR 1487801 A 07-07-1967
			NL 6610676 A 30-01-1967
			SE 332277 B 01-02-1971
US 5656336	A	12-08-1997	AU 735181 B2 05-07-2001
			AU 2067197 A 22-09-1997
			BR 9707959 A 27-07-1999
			CA 2248632 A1 12-09-1997
			CN 1218437 A 02-06-1999
			EP 0885130 A1 23-12-1998
			ID 18755 A 07-05-1998
			JP 2000507281 T 13-06-2000
			NO 984134 A 30-10-1998
			NZ 331810 A 28-07-2000
			NZ 503472 A 29-09-2000
			WO 9732732 A1 12-09-1997
			ZA 9701996 A 09-09-1997

BEST AVAILABLE COPY